

EP 421010

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年5月30日 (30.05.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/044237 A1

(51) 国際特許分類: C22C 38/00, 38/40 [JP/JP]; 〒104-8365 東京都 中央区 京橋一丁目 5 番 8 号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/04581

(22) 国際出願日: 2002年5月10日 (10.05.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-357294
2001年11月22日 (22.11.2001) JP
特願2002-20854 2002年1月30日 (30.01.2002) JP

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小林 裕 (KOBAYASHI,Yutaka) [JP/JP]; 〒242-0024 神奈川県 大和市 福田 1853-7 Kanagawa (JP); 谷内 俊彦 (TANIUCHI,Toshihiko) [JP/JP]; 〒244-0801 神奈川県 横浜市 戸塚区 品濃町 563-8 Kanagawa (JP). 中尾 喜有 (NAKAO,Yoshikuni) [JP/JP]; 〒210-0823 神奈川県 川崎市 川崎区 江川 2-10-4 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 田中 宏, 外 (TANAKA,Hiroshi et al.); 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門一丁目 19番 14号 邦楽ビル 7階 Tokyo (JP).

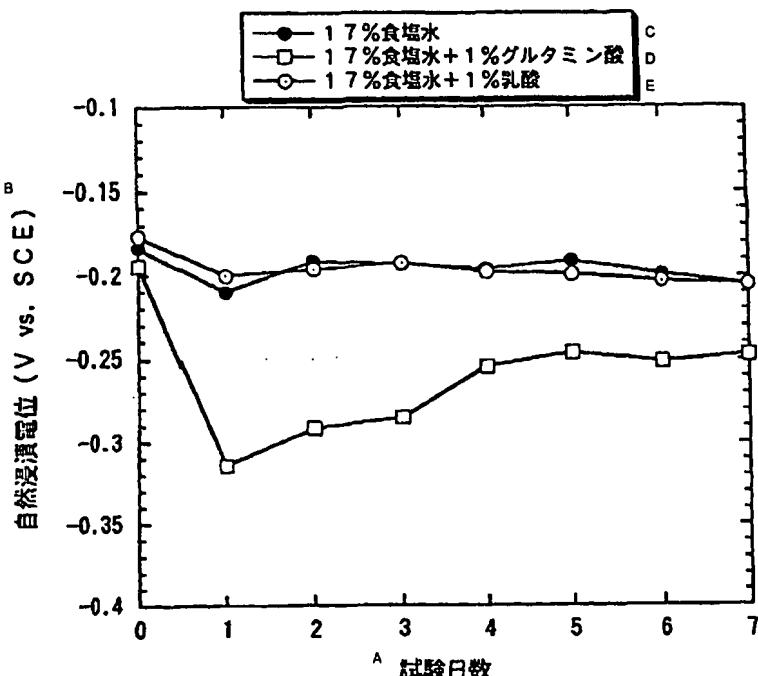
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本冶金工業株式会社 (NIPPON YAKIN KOGYO CO., LTD.)

(81) 指定国 (国内): CN, US.

[続葉有]

(54) Title: STAINLESS STEEL FOR USE UNDER CIRCUMSTANCE WHERE ORGANIC ACID AND SALINE ARE PRESENT

(54) 発明の名称: 有機酸と塩分を含有する環境下で使用するステンレス鋼



A...TEST DAYS
B...NATURAL DIPPING POTENTIAL
C...17 % AQUEOUS KITCHEN SALT SOLUTION (V vs. SCE)
D...17 % AQUEOUS KITCHEN SALT SOLUTION + 1 % GLUTAMIC ACID
E...17 % AQUEOUS KITCHEN SALT SOLUTION + 1 % LACTIC ACID

(57) Abstract: A stainless steel, characterized in that it has a chemical composition in wt %: C: 0.05 % or less, 0.01 % ≤ Si ≤ 0.25 %, Mn: 0.40 % or less, P: 0.040 % or less, S: 0.003 % or less, Ni: 40.0 % or less, 16.0 % ≤ Cr ≤ 26.0 %, 2.0 % ≤ Mo ≤ 8.0 %, 0.005 % ≤ Al ≤ 0.100 %, 0.10 % ≤ N ≤ 0.30 %, Mg: 0.0005 % or less, Ca: 0.0010 % or less, and balance: Fe and inevitable impurities, and satisfies the following formula (1): $Cr + 3.3 Mo + 20 N \geq 38$ (1) wherein Cr, Mo and N represent the contents (wt %) of the respective components, and is used under a circumstance where an organic acid and a saline material are present. The stainless steel is suitable for use in a food manufacturing plant, particularly a soy sauce manufacturing plant

WO 03/044237 A1

[続葉有]



添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドンスノート」を参照。

involving a fermentation process.

(57) 要約:

本発明は、食品プラント、特に発酵工程を含む醤油製造プラントに適したステンレス鋼を提供する。

C : 0. 05 wt % 以下、Si : 0. 01 wt % ≤ Si ≤ 0. 25 wt %、Mn : 0. 40 wt % 以下、P : 0. 040 wt % 以下、S : 0. 003 wt % 以下、Ni : 40. 0 wt % 以下、16. 0 wt % ≤ Cr ≤ 26. 0 wt %、2. 0 wt % ≤ Mo ≤ 8. 0 wt %、0. 005 wt % ≤ Al ≤ 0. 100 wt %、0. 10 wt % ≤ N ≤ 0. 30 wt %、Mg : 0. 0005 wt % 以下、Ca : 0. 0010 wt % 以下で、残部はFeおよび不可避的不純物からなり、且つ、下記(1)を満たし、有機酸と塩分を含有する環境下で使用されることを特徴とするステンレス鋼。

$$Cr + 3. 3Mo + 2. 0N \geq 38 \quad (1)$$

(式中Cr、Mo、Nは各成分の含有量(wt%)を示す)

明細書

有機酸と塩分を含有する環境下で使用するステンレス鋼

技術分野

この発明は、耐すきま腐食性や耐応力腐食割れ性に優れ、食品製造プラント、特に製造過程においてアミノ酸やクエン酸、酢酸等の有機酸が生成し、且つ含有食塩濃度が高い食品プラント、特に醤油製造プラントに好適なステンレス鋼に関するものである。

背景技術

従来から食品の製造プラントには、取り扱う食品の含有成分や温度などの操業条件によって、ステンレス鋼や無機または有機被覆鋼、あるいはFRP等が使い分けられているが、近年メンテナンスのし易さや維持コストの低減、更には洗浄性の観点からステンレス鋼の使用が増えつつある。通常、清涼飲料水やビール、あるいは牛乳等の食品製造プラントにおいてはSUS304やSUS316等の汎用ステンレス鋼が多く使用されており、特に腐食による漏れなどの重大な問題は生じていない。また塩分を含む食品においても、常温付近の使用ならば孔食やすきま腐食、あるいは応力腐食割れ等の局部腐食の懸念は少なく、十分に使用に耐えている。しかしながら、例えば塩分を多量に含む醤油等の調味料を製造する場合、常温においてもSUS304やSUS316では著しい局部腐食が発生し、耐食性が不充分であることが多い。また上記ステンレス鋼より耐食性の高いSUS329系ステンレス鋼では、局部腐食の発生する可能性は少なくなるが、それでも常温より温度が上昇した場合、すきま腐食や溶接部の応力腐食割れが生じる懸念があるので、その使用は制限される。従ってこのような特殊な環境になる醤油製造プラントでは、ステンレス鋼を用いずに無機または有機被覆鋼、あるいはFRP、更にはステンレス鋼より高価なニッケル基合金やチタン等

を使用せざるを得ないのが実情である。

発明の開示

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、その目的は食品プラント、特に発酵過程において有機酸が生成し、且つ高濃度食塩を含有する醤油製造プラント又は食酢プラントに適するステンレス鋼を提供することである。

本発明者らは、食品製造プラント、特に塩分を多量に含有する醤油等の調味料など発酵過程を含む食品の製造プラントに適するステンレス鋼について種々検討した結果、発酵過程においてアミノ酸や、クエン酸、乳酸等の有機酸が生成する場合、これがステンレス鋼の腐食、特にすきま腐食や応力腐食割れを加速させることが判明した。

ステンレス鋼の腐食が有機酸によって加速するメカニズムとして、発酵過程で生じるアミノ酸は還元剤として作用し、ステンレス鋼に耐食性を付与している表面不働態皮膜を劣化させる一方、クエン酸、乳酸等はキレートとしてステンレス鋼表面に作用し、表面不働態皮膜に覆われていない水溶性の CaO、MgOといった鋼中酸化物系介在物の溶解を促進してすきま腐食や応力腐食割れの起点となり、耐食性を劣化させるとの知見を得た。そこで有機酸が存在する高濃度食塩含有環境においてステンレス鋼表面の不働態皮膜及びその下地金属の耐食性を向上させるために下記(1)に示す式を満足することが第一に必要であることが判明した。

$$Cr + 3 \cdot 3 Mo + 20 N \geq 38 \quad (1)$$

(式中 Cr、Mo、Nは各成分の含有量 (wt %) を示す)

更にステンレス鋼の介在物中に含まれる CaO、MgOを低減させ、その組成を SiO₂やAl₂O₃主体にすると有機酸含有高濃度食塩含有環境で耐食性が向上することが判明した。即ち、実験結果により下記(2)式を満足し、

$$Si + Al - 100 (Ca + Mg) \geq 0 \quad (2)$$

且つ、介在物中の CaO + MgO 重量比率が 20% 以下であることによってステンレス鋼に主要な腐食であるすきま腐食や応力腐食

割れの発生が抑えられることが明らかになり、本発明を完成したものである。

本発明の第1の発明における要旨は、C: 0.05 wt%以下、Si ≤ 1.00 wt%、Mn: 1.00 wt%以下、P: 0.040 wt%以下、S: 0.003 wt%以下、Ni: 40.0 wt%以下、16.0 wt% ≤ Cr ≤ 26.0 wt%、2.0 wt% ≤ Mo ≤ 8.0 wt%、0.005 wt% ≤ Al ≤ 0.100 wt%、0.10 wt% ≤ N ≤ 0.30 wt%、Mg: 0.0005 wt%以下、Ca: 0.0010 wt%以下で、残部はFeおよび不可避的不純物からなり、且つ、下記(1)

$$Cr + 3.3Mo + 2.0N \geq 38 \quad (1)$$

(式中Cr、Mo、Nは各成分の含有量(wt%)を示す)

を満たし、有機酸と塩分を含有する環境下で使用されることを特徴とするステンレス鋼であり、

本発明の第2の発明における要旨は、C: 0.05 wt%以下、Si ≤ 1.00 wt%、Mn: 1.00 wt%以下、P: 0.040 wt%以下、S: 0.003 wt%以下、15.0 wt% ≤ Ni ≤ 40.0 wt%、16.0 wt% ≤ Cr ≤ 26.0 wt%、2.0 wt% ≤ Mo ≤ 8.0 wt%、0.005 wt% ≤ Al ≤ 0.100 wt%、0.10 wt% ≤ N ≤ 0.30 wt%で、残部はFeおよび不可避的不純物からなり、且つ、下記(1)式

$$Cr + 3.3Mo + 2.0N \geq 38 \quad (1)$$

(式中Cr、Mo、Nは各成分の含有量(wt%)を示す)

を満たし、有機酸と塩分を含有する環境下で使用されることを特徴とするオーステナイトステンレス鋼であり、

本発明の第3の発明における要旨は、上記有機酸が、アミノ酸及び、クエン酸、酢酸、乳酸の1種または2種以上を含むものであることを特徴とする第1の発明又は第2の発明に記載のステンレス鋼であり、

本発明の第4の発明における要旨は、C: 0.05 wt%以下、Si ≤ 1.00 wt%、Mn: 1.00 wt%以下、P: 0.040 wt%以下、S: 0.003 wt%以下、Ni: 40.0 wt%

以下、 $16.0 \text{ wt\%} \leq \text{Cr} \leq 26.0 \text{ wt\%}$ 、 $2.0 \text{ wt\%} \leq \text{Mo} \leq 8.0 \text{ wt\%}$ 、 $0.005 \text{ wt\%} \leq \text{Al} \leq 0.100 \text{ wt\%}$ 、 $0.10 \text{ wt\%} \leq \text{N} \leq 0.30 \text{ wt\%}$ 、 $\text{Mg} : 0.0005 \text{ wt\%}$ 以下、 $\text{Ca} : 0.0010 \text{ wt\%}$ 以下で、残部は Fe および不可避的不純物からなり、且つ、下記(1)式

$$\text{Cr} + 3.3 \text{ Mo} + 20 \text{ N} \geq 38 \quad (1)$$

(式中 Cr 、 Mo 、 N は各成分の含有量(wt%)を示す)

を満足することを特徴とする食品プラント用ステンレス鋼であり、本発明の第5の発明における要旨は、 $\text{C} : 0.05 \text{ wt\%}$ 以下、 $\text{Si} \leq 1.00 \text{ wt\%}$ 、 $\text{Mn} : 1.00 \text{ wt\%}$ 以下、 $\text{P} : 0.040 \text{ wt\%}$ 以下、 $\text{S} : 0.003 \text{ wt\%}$ 以下、 $15.0 \text{ wt\%} \leq \text{Ni} \leq 40.0 \text{ wt\%}$ 、 $16.0 \text{ wt\%} \leq \text{Cr} \leq 26.0 \text{ wt\%}$ 、 $2.0 \text{ wt\%} \leq \text{Mo} \leq 8.0 \text{ wt\%}$ 、 $0.005 \text{ wt\%} \leq \text{Al} \leq 0.100 \text{ wt\%}$ 、 $0.10 \text{ wt\%} \leq \text{N} \leq 0.30 \text{ wt\%}$ で、残部は Fe および不可避的不純物からなり、且つ、下記(1)式

$$\text{Cr} + 3.3 \text{ Mo} + 20 \text{ N} \geq 38 \quad (1)$$

(式中 Cr 、 Mo 、 N は各成分の含有量(wt%)を示す)

を満足することを特徴とする食品プラント用オーステナイトステンレス鋼であり、

本発明の第6の発明における要旨は、上記ステンレス鋼が、下記(2)式

$$\text{Si} + \text{Al} - 100 (\text{Ca} + \text{Mg}) \geq 0 \quad (2)$$

(式中 Si 、 Al 、 Ca 、 Mg は各成分の含有量(wt%)を示す)

を満たし、かつ、鋼中酸化物系介在物中の $\text{CaO} + \text{MgO}$ の重量比率を20%以下にすることを特徴とする上記第1の発明～第5の発明に記載のオーステナイトステンレス鋼であり、

本発明の第7の発明における要旨は、上記ステンレス鋼が醤油製造プラント又は食酢製造プラントに用いられることを特徴とする上記第1の発明～第6の発明に記載のステンレス鋼であり、

本発明の第8の発明における要旨は、 $0.01 \text{ wt\%} \leq \text{Cu} \leq 1.0 \text{ wt\%}$ 、 $0.01 \leq \text{W} \leq 1.0 \text{ wt\%}$ 、 $0.01 \leq \text{Co} \leq 1.0$

w t %のうち 1 種または 2 種以上をさらに含有することを特徴とする上記第 1 の発明～第 7 の発明に記載のステンレス鋼であり、本発明の第 9 の発明における要旨は、 $0.001 \text{ w t \%} \leq B \leq 0.010 \text{ w t \%}$ を含有することを特徴とする上記第 1 の発明～第 8 の発明に記載のステンレス鋼である。

第 1 または第 2 の発明のステンレス鋼において、 $0.01 \text{ w t \%} \leq \text{Cu} \leq 1.0 \text{ w t \%}$ 、 $0.01 \text{ w t \%} \leq \text{W} \leq 1.0 \text{ w t \%}$ 、 $0.01 \text{ w t \%} \leq \text{Co} \leq 1.0 \text{ w t \%}$ のうち 1 種または 2 種以上をさらに含有することが好ましく、更に、 $0.001 \text{ w t \%} \leq B \leq 0.010 \text{ w t \%}$ を含有することが好ましい。

図面の簡単な説明

図 1 は、試験溶液中に 1 週間浸漬した試験片表面の A E S 分析結果を示したグラフである。

図 2 は、試験溶液中に試験片を浸漬したときの自然浸漬電位の経時変化を示したグラフである。

図 3 は、関係式 $\text{Cr} + 3.3\text{Mo} + 2\text{N}$ 及び介在物中の $\text{CaO} + \text{MgO}$ 比率と腐食試験における腐食の有無を示したグラフである。

図 4 は、関係式 $\text{Si} + \text{Al} - 100 (\text{Ca} + \text{Mg})$ と介在物中の $\text{CaO} + \text{MgO}$ 比率の関係を示したグラフである。

発明を実施するための最良形態

本発明のステンレス鋼は、上述の通り、(i) 所定の化学成分とそれらの適正含有量範囲、(ii) 耐食性向上に特に寄与する Cr、Mo、N の関係、(iii) 鋼中介在物組成とこれらを構成する Al、Si、Ca、Mg の適正含有量範囲から構成されるが、以下、この発明の基礎となった実験結果について説明する。

実験 1

本発明者らはまず、発酵過程を有し、アミノ酸や乳酸等の有機酸がその過程にて生成する醤油製造プラントの環境が、そのような有機酸が存在しない場合に対してどのように異なるかを検討した。実験には市販の 2 mm 厚さの SUS 316 L を供試材として用い、8

0 mm × 25 mm × 2 mm と 60 mm × 20 mm × 2 mm に切断した 2 枚の試片を重ね合わせ、スポット抵抗溶接を 4 点施し、溶接すきま付き腐食試験片を作製した。通常の醤油は数多くの有機酸を含有するが、系の単純化を図るため、発酵過程で生成する代表的有機酸であるアミノ酸の一一種のグルタミン酸とアスパラギン酸、及びアミノ酸ではないが乳酸とクエン酸、酢酸を添加した以下に示す 4 種類の試験溶液を用意した。

1 - ① : 1.7 % 食塩水

1 - ② : 1.7 % 食塩水 + 1 % グルタミン酸

1 - ③ : 1.7 % 食塩水 + 1 % グルタミン酸 + 1 % 乳酸

1 - ④ : 1.7 % 食塩水 + 1 % グルタミン酸 + 1 % アスパラギン

+ 1 % 乳酸 + 0.2 % クエン酸 + 0.15 % 酢酸

この 4 種類の試験溶液を 35 °C に保持し、それぞれに上述の試験片を 1 ヶ月間浸漬した。浸漬終了後、スポット抵抗溶接により形成された溶接ナゲット部の中心を通るように切断機で切断し、その断面を光学顕微鏡により観察し、すきま腐食深さ及び応力腐食割れ長さを評価した。その結果を表 1 に示すが、食塩を単独で含有する溶液 (1 - ①) で発生する腐食はすきま腐食のみであるのに対し、アミノ酸であるグルタミン酸が含まれる溶液 (1 - ②) では、すきま腐食の他に応力腐食割れが発生することが認められた。一方、アミノ酸ではないがキレート構造を有する乳酸がグルタミン酸と共に含まれる溶液 (1 - ③) では、すきま腐食や応力腐食割れの深さや長さが増大することが認められた。更に、食塩に様々な有機酸が複合的に含まれる溶液 (1 - ④) では、腐食が顕著に増大することも確認された。以上の結果より、発酵過程によりアミノ酸や乳酸等の有機酸が生成する高濃度食塩含有醤油製造プラント内の環境は、同じ

高濃度食塩を含有してもこれら有機酸が存在しない環境に比べ、腐食性は著しく増大することがわかった。

表 1

試験溶液	含有成分	最大すきま腐食深さ	最大応力腐食割れ長さ
1 - ①	17% 食塩	14.5 μm	-
1 - ②	17% 食塩 + 1% グルタミン酸	15.5 μm	26.5 μm
1 - ③	17% 食塩 + 1% グルタミン酸 + 1% 乳酸	39.0 μm	45.0 μm
1 - ④	17% 食塩 + 1% グルタミン酸 + 1% アスパラギン酸 + 1% 乳酸 + 0.2% クエン酸 + 0. 15% 酢酸	70.0 μm	71.0 μm

実験 2

このような有機酸による腐食性増大のメカニズムを探るために、本発明者らは有機酸を含有する高濃度食塩水に長期間浸漬した S U S 3 1 6 L の表面分析と、その溶液中での電気化学的測定を実施した。具体的には、

2 - ① : 17% 食塩水

2 - ② : 17% 食塩水 + 1% グルタミン酸

2 - ③ : 17% 食塩水 + 1% 乳酸

の 3 種類の試験溶液を調製し、これらを 35°C に保持して、エメリ一紙 400 番で湿式研磨した S U S 3 1 6 L 平板試験片を 1 週間浸漬し、その表面の不動態皮膜構造をオージェ電子分光分析装置

(以下AESと記す)にて解析した。また同じ浸漬後の試験片表面を走査電子顕微鏡(以下SEMと記す)にて観察した。更には1週間の浸漬期間中における各試験片の自然浸漬電位を、飽和カロメルを参照電極として測定した。なお、この自然浸漬電位の測定前は、予め各試験溶液に空気を24時間吹き込み、溶存酸素が飽和状態になるようにした。

初めに各溶液に1週間浸漬した後の試験片表面のAES分析結果を図1に示す。なお図1はAr加速電圧を1kVとして深さ方向に表面不動態皮膜構成元素を分析し、不動態皮膜の強さの指標となる $[Cr]/[Cr] + [Fe]$ として整理した数値を示す。ここで[Cr]、[Fe]はそれぞれの原子%を表し、この指標が高いほど不動態皮膜が強い、即ち耐食性が良好なことを示唆する。図1から明らかなように、17%食塩水(2-①)、あるいは17%食塩水に1%乳酸を添加した溶液(2-③)では、表面不動態皮膜構造に違いは認められないが、17%食塩水に1%グルタミン酸を添加した溶液(2-②)では、2-①や2-③に比べ最表層部における $[Cr]/[Cr] + [Fe]$ の値が低下していることが認められた。これはグルタミン酸が不動態皮膜を劣化させる働きをしていることを示唆している。また各溶液中での自然浸漬電位測定結果を図2に示すが、溶液2-①や2-③では測定開始からの自然浸漬電位の変化は僅かであるが、グルタミン酸を含有する溶液2-②では開始直後から急激に自然浸漬電位が低下することが認められた。以上の結果より、有機酸の中でもアミノ酸であるグルタミン酸は還元剤として作用し、その結果、表面不動態皮膜を不安定にすることが知見された。

一方、各溶液への1週間浸漬後の試験片表面をSEMで観察したところ、溶液2-①や2-②では浸漬前と変化がないが、乳酸を含有する溶液2-③のみ微小孔が表面に形成されていることが認められた。この部分は元々介在物が存在していた所であるが、詳細な観察の結果、同じ介在物でも Al_2O_3 あるいは SiO_2 を主体とした介在物は浸漬後も存在しているが、 CaO や MgO 含有比率が高い介在物は選択的に溶け落ちていることが判明した。このメカニズ

ムとして、乳酸はキレート構造を有しているため、これと親和力の強いCaやMgと優先的に反応し、結果的にCaOやMgO系介在物を選択的に溶解させ、すきま腐食や応力腐食割れの起点となるものと考えている。従って以上の理由により、有機酸の中でもキレート構造を有する乳酸やクエン酸等が腐食性を増大させていること、またCaOやMgOが主体の介在物が存在すると耐食性が劣化することが知見された。

実験 3

以上、有機酸が存在する高濃度食塩含有醤油製造プラント環境の特異性、及び有機酸が不動態皮膜の劣化、あるいはCaO、MgOを主体とする介在物を選択的に溶解させることで腐食性を増大させるメカニズムについて述べたが、次に本発明者らは、このような環境において良好な耐食性を示し、適用可能なステンレス鋼の成分組成を見出すため、以下の実験を実施した。

C : 0.008~0.035 wt %, Si : 0.02~0.24 wt %, Mn : 0.13~0.92 wt %, P : 0.017~0.034 wt %, S : 0.001~0.003 wt %, Ni : 6.44~34.83 wt %, Cr : 16.51~25.12 wt %, Mo : 2.06~7.47 wt %, Cu : 0.01~0.86 wt %, W : 0.01~0.73 wt %, Co : 0.01~0.75 wt %, A1 : 0.006~0.092 wt %, N : 0.02~0.30 wt %, Ca : 0.0001~0.0052 wt %, Mg : 0.0001~0.0018 wt %, B : 0.0001~0.0036 wt % の組成範囲で、しかも鋼中酸化物系介在物中のCaO+MgOの重量比が様々な比率となるステンレス鋼を大気溶解炉によって溶製し、インゴットを得た。これに1250°C、8時間の鋼塊熱処理、鍛造、冷間圧延及び1150°C、30分加熱後水冷する溶体化処理を施して、厚さ2mmの冷延板を作製した。次いで、2mm冷延板から上述の実験1と同様に試験片を採取し、スポット抵抗溶接により溶接すきま付き試験片を作製した。腐食試験は、約17%の食塩を含有する発酵調味料である醤油を試験溶液とし、これを35°Cに保持し、上述の試験片を5ヶ月間浸漬した。浸漬後、溶接ナゲット部中心を

通るように切斷し、光学顕微鏡にて断面観察を行い、すきま腐食、あるいは応力腐食割れの発生状況を評価した。なお、何れの腐食が生じても評価は×とし、まったく腐食が生じなかった材料を○とした。

図3に鋼中酸化物系介在物中の $\text{CaO} + \text{MgO}$ の重量比率が20%以下の材料と、それ以上になる材料とに分け、それぞれに対する腐食試験結果を示す。なお図3の横軸には、合金成分の内、耐食性への寄与が大きいCr、Mo、Nを取り上げ、その寄与の程度から各元素がほぼ等価となるように重み付けした総量 $\text{Cr} + 3.3\text{Mo} + 20\text{N}$ (但しCr、Mo、Nは各成分元素の含有量(wt%))を示してある。この図3より、酸化物系介在物中の $\text{CaO} + \text{MgO}$ の重量比率が20%以上の場合、 $\text{Cr} + 3.3\text{Mo} + 20\text{N}$ の値が44を超えて初めて腐食が発生しなくなるのに対し、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ の重量比率が20%以下になると $\text{Cr} + 3.3\text{Mo} + 20\text{N}$ の値が38以上で腐食が発生しなくなることが認められた。 $\text{Cr} + 3.3\text{Mo} + 20\text{N}$ の値が大きいほど耐食性が良好になるのは自明であるが、その分高価な元素を合金中へ添加しなければならず、コストの上昇に繋がる。しかしながら酸化物系介在物組成を $\text{CaO} + \text{MgO}$ の重量比率で20%以下になるように制御することで、耐食性に必要な $\text{Cr} + 3.3\text{Mo} + 20\text{N}$ の下限値を下げられることが判明した。但し、このような制御を行っても $\text{Cr} + 3.3\text{Mo} + 20\text{N}$ の指標は少なくとも38以上なければ高濃度食塩と有機酸を含有する醤油製造プラントで材料に腐食が発生する可能性があることが示された。

続いて本発明者らは、鋼中酸化物系介在物中の $\text{CaO} + \text{MgO}$ の重量比率が20%以下になるように安定して制御するための研究を重ねた結果、溶解炉のレンガ等から混入するCa、Mgを考慮し、脱酸材成分であるSi、Alの含有量をある範囲にすれば上述の比率が達成できることが判明した。即ち、図4に示す如く、Si、Alの含有量をそれぞれ0.01~0.25wt%、0.005~0.100wt%の範囲内で、且つCaとMg含有量との関係が $\text{Si} + \text{Al} - 100(\text{Ca} + \text{Mg}) \geq 0$ を満足すれば、介在物中の CaO

+ MgO の重量比率を安定的に 20% 以下にすることが可能であることを見出した。以上のように、Cr、Mo、N、及び Si、Al の成分範囲と介在物の組成を制御することで、高濃度食塩と有機酸を含有する醤油製造プラントで耐食性の良好なオーステナイトステンレス鋼を提供できるとの知見を得た。

次に各成分の限定理由を以下に説明する。

C : 0.05 wt % 以下

C は特に溶接時に銳敏化を誘発し耐食性を低下させる元素であるので少ない方が望ましいが、極端に低減させることは強度の低下を招くと共に製造コストが増加する。C の含有量は 0.05 wt % までは許容できるのでこの値を上限値とした。

Si : 1.00 wt % 以下

Si は脱酸のために有効な元素であり、特に鋼中酸化物系介在物中の CaO + MgO 比率を下げて Al と共に酸化物系介在物の主体を構成するために好ましい元素であるのが、しかしながら過剰の添加はその効果が飽和すると共に、延性の低下や強度の上昇を招き、更には σ 相や χ 相などの金属間化合物の析出を助長して耐食性を劣化させるため、1.0% 以下にする必要がある。望ましくは 0.70% 以下、0.50% 以下、0.25% 以下、0.20% 以下、より望ましくは 0.10% 以下が良い。

Mn : 1.00 wt % 以下

Mn は σ 相や χ 相などの金属間化合物の析出を抑制する上で、また耐食性劣化を抑えるため極力低減させる必要のある元素であり、そのためには 1.00 wt % 以下にする必要がある。望ましくは 0.30 wt % 以下、より望ましくは 0.20 wt % 以下が良い。

P : 0 . 0 4 0 w t % 以下

Pは不純物として不可避的に混入する元素であり、結晶粒界に偏析し易く耐食性及び熱間加工性の観点からは少ない方が望ましい。しかしながら、Pの含有量を極端に低減させることは製造コストの増加を招く。Pの含有量は0 . 0 4 0 w t %までは許容できるのでこの値を上限値とした。ただし、望ましくは0 . 0 3 0 w t %以下が良い。

S : 0 . 0 0 3 w t % 以下

SはPと同様に不純物として不可避的に混入する元素であり、結晶粒界に偏析し易く耐食性及び熱間加工性の観点からは少ない方が望ましい。特に、0 . 0 0 3 w t %を超えて含有するとその有害性が顕著に現れるので、含有量を0 . 0 0 3 w t %以下とした。ただし、望ましくは0 . 0 0 2 w t %以下が良い。

N i : 4 0 . 0 w t % 以下

N iは σ 相や χ 相などの金属間化合物の析出を抑制する上で有効な元素であり、また組織をオーステナイトにする場合には必須な元素である。更には耐応力腐食割れ向上にも効果のある元素であるが、その含有量が4 0 . 0 w t %を上回ると熱間加工性の劣化や熱間変形抵抗の増大を招く。よって、N iの含有量は4 0 . 0 w t %以下とした。なお、N iの含有量は1 8 . 0 ~ 3 0 w t %であることが好ましく、2 4 . 0 ~ 2 6 w t %であればさらに好ましい。

C r : 1 6 . 0 w t % \leq C r \leq 2 6 . 0 w t %

C rは耐すきま腐食性を向上させるのに有効な元素であり、その効果を得るためにには1 6 : 0 w t %以上含有する必要がある。しかしながら、2 6 . 0 w t %を超えて含有すると σ 相や χ 相などの金属

間化合物の形成を助長し、かえって耐すきま腐食性を劣化させるので、16.0 wt%～26.0 wt%とした。なお、Crの含有量は20.0 wt%以上であることが好ましく、22.0 wt%以上であればさらに好ましい。

Mo : 2.0 wt% ≤ Mo ≤ 8.0 wt%

Moも耐すきま腐食性を向上させるのに有効な元素であり、その効果を得るためにには2.0 wt%以上含有する必要がある。しかしながら、8.0 wt%を超えて含有すると、金属間化合物の析出を助長し、耐食性を逆に劣化させてしまうので、2.0 wt%～8.0 wt%とした。なお、Moの含有量は3.0 wt%以上であることが好ましく、5.0 wt%以上であればさらに好ましい。

Al : 0.005 wt% ≤ Al ≤ 0.100 wt%

Alは強力な脱酸剤であり、実験3に示した通り、特に鋼中酸化物系介在物中のCaO+MgO比率を下げ、Siと共に酸化物系介在物の主体を構成させるためには積極的に添加する必要があるが、0.10 wt%を超えて含有させるとその効果が飽和すると共に、金属間化合物の析出を助長させてるので、その含有量を0.10 wt%以下とした。

N : 0.10 wt% ≤ N ≤ 0.30 wt%

NはCr、Moと同様に耐すきま腐食性を向上させるとともに、金属間化合物の析出を抑制する有効な元素であり、その効果を得るためにには、0.10 wt%以上含有させる必要がある。しかしながら、0.30 wt%を超えて含有すると、熱間変形抵抗が極めて上昇して熱間加工性を阻害するので、Nの含有量は0.10 wt%～0.30 wt%とした。なお、Nの含有量は0.15 wt%以上である

ことが好ましい。

Mg : 0. 0005 wt %以下

Mgは通常鋼中酸化物系介在物中に不可避的に含まれるものであるが、実験3の結果から明らかのように、耐食性の観点から0.0005 wt %以下にする必要がある。即ち0.0005 wt %を超えるとキレート構造を有する有機酸に可溶な介在物を形成し易くなり、耐食性劣化を招く。

Ca : 0. 0010 wt %以下

CaもMgと同様、鋼中酸化物系介在物中に不可避的に含まれるものであるが、実験3の結果から明らかのように、耐食性の観点から0.0010 wt %以下にする必要がある。即ち0.0010 wt %を超えるとキレート構造を有する有機酸に可溶な介在物を形成し易くなり、耐食性劣化を招く。

Cu : 0. 01 ~ 1. 0 wt %

W : 0. 01 ~ 1. 0 wt %

Co : 0. 01 ~ 1. 0 wt %

本発明では、上記成分に加えて、 $0.01 \text{ wt \%} \leq \text{Cu} \leq 1.0 \text{ wt \%}$ 、 $0.01 \text{ wt \%} \leq \text{W} \leq 1.0 \text{ wt \%}$ 、 $0.01 \text{ wt \%} \leq \text{Co} \leq 1.0 \text{ wt \%}$ の1種または2種以上を含有することができる。これら元素は一般的な耐食性の向上に有効であるが、その効果を得るためにには0.01 wt %以上含有させる必要がある。一方、1.0 wt %を超えて含有すると熱間加工性を阻害するので、それぞれの含有量を0.01 wt %~1.0 wt %とした。

B : $0.001 \leq \text{B} \leq 0.010 \text{ wt \%}$

本発明では、上記成分に加えて、 $0.001 \leq \text{B} \leq 0.010 \text{ wt \%}$ を含有することができる。Bは熱間加工性の向上に極めて有効であるが、0.001 wt %以下ではその効果が少なく、0.010 wt %を上回ると逆に熱間加工性が劣化する。よって、Bの含有量は0.001 wt %~0.010 wt %とした。

Cr + 3. 3 Mo + 20 N ≥ 38

本発明において Cr、Mo、N を次の関係式

$$Cr + 3 \cdot 3 Mo + 20 N \geq 38$$

(但し Cr、Mo、N は各成分元素の含有量 (wt %))

に限定した理由は、実験 3 の結果から明らかなように、Cr + 3 · 3 Mo + 20 N が 38 を下回ると、本発明の主要な構成要素である鋼中酸化物系介在物中の CaO + MgO の重量比率を Si、Al、Ca、Mg 含有量の最適化により制御しても、高濃度食塩と有機酸を含有する醤油製造プラントで十分な耐食性を有さないためである。なお、Cr + 3 · 3 Mo + 20 N は 40 以上であることが好ましく、44 以上であればさらに好ましい。

鋼中酸化物系介在物中の CaO + MgO の重量比率を 20 % 以下

$$Si + Al - 100 (Ca + Mg) \geq 0$$

本発明において、鋼中酸化物系介在物中の CaO + MgO の重量比率を 20 % 以下とし、且つ、Si、Al、Ca、Mg を次の関係式

$$Si + Al - 100 (Ca + Mg) \geq 0$$

(但し Si、Al、Ca、Mg は各成分元素含有量 (wt %))

に限定した理由は、実験 3 の結果から明らかなように、これらを満たさないと高濃度食塩と有機酸を含有する醤油製造プラントで十分な耐食性を有さないためである。なお、本発明では、鋼中の全ての酸化物系介在物が SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO の単独、あるいは複合酸化物である必要はなく、どのような介在物でも単に CaO + MgO 比率が 20 % 以下であることを満たせばよい。当然の如くその他の酸化物が単独、あるいは上述の酸化物と共に複合酸化物を形成する場合もある。その他の酸化物としては MnO、FeO、TiO₂ 等が考えられる。

実施例及び比較例

次に本発明を以下に示す実施例に基づいて説明する。なおここでは上述の実験 3 で示した各種成分鋼も併せて記す。

まず、表 2 及び表 3 に示す成分組成を有する本発明鋼、及び比較鋼を、大気溶解炉によって溶製しインゴットを得た。これに 1250 °C、8 時間の鋼塊熱処理、鍛造、冷間圧延、及び 1150 °C、3

0分加熱後水冷する溶体化処理を施して、厚さ2mmの冷延板を作製した。

次いで2mm冷延板から80mm×25mm×2mm、60mm×20mm×2mmの2枚の試片を採取して、エメリー紙400番にて湿式研磨、脱脂後、スポット抵抗溶接により溶接すきま付き試験片を作製した。

腐食試験は、約17%の食塩を含有する発酵調味料である醤油を試験溶液とし、これを35°Cに保持して試験片を5ヶ月間浸漬した。浸漬終了後、スポット溶接により形成されたナゲット部の中心を切断し、そのすきま部の断面を光学顕微鏡により観察して、すきま腐食あるいは応力腐食割れの発生状況を評価した。その結果を表3に示した。

○印：すきま腐食、応力腐食割れの何れの腐食も発生せず良好な耐食性を示した材料

×印：すきま腐食、応力腐食割れの両方の腐食が発生した材料をして耐食性を評価した。その結果を表3に示す。

表 2

No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	N	Ca	Mg	Cu	W	Co	B
1	0.035	0.12	0.23	0.021	0.001	15.17	16.51	4.77	0.012	0.29	0.0003	0.0002	-	-	-	
本 2	0.011	0.11	0.13	0.022	0.001	18.45	19.37	5.83	0.038	0.12	0.0007	0.0001	-	-	-	
3	0.008	0.02	0.18	0.019	0.001	18.84	20.26	6.09	0.092	0.21	0.0006	0.0002	-	-	0.0033	
4	0.009	0.23	0.20	0.020	0.002	19.31	20.41	6.24	0.041	0.23	0.0002	0.0002	0.71	-	-	
発 5	0.011	0.20	0.18	0.020	0.001	24.56	20.97	6.05	0.019	0.22	0.0002	0.0001	-	-	0.0026	
6	0.010	0.18	0.26	0.021	0.001	24.98	21.02	6.76	0.026	0.20	0.0003	0.0001	0.32	-	-	
7	0.010	0.24	0.20	0.019	0.001	29.23	23.03	7.47	0.044	0.22	0.0009	0.0002	-	-	0.0036	
明 8	0.006	0.09	0.21	0.018	0.001	25.85	23.13	5.34	0.052	0.19	0.0003	0.0004	-	-	0.0031	
9	0.007	0.06	0.20	0.020	0.001	25.78	23.31	5.53	0.017	0.20	0.0004	0.0003	-	-	0.0022	
10	0.009	0.13	0.20	0.017	0.002	24.57	20.14	6.18	0.019	0.22	0.0006	0.0002	0.86	-	-	
鋼 11	0.009	0.21	0.21	0.019	0.001	25.03	22.87	5.72	0.023	0.19	0.0008	0.0005	-	0.73	-	
12	0.010	0.17	0.17	0.022	0.001	25.11	20.63	6.02	0.034	0.22	0.0001	0.0003	-	0.75	-	
13	0.011	0.18	0.38	0.034	0.003	24.89	26.84	2.06	0.063	0.30	0.0003	0.0002	-	-	-	
14	0.009	0.23	0.23	0.019	0.001	6.55	24.60	3.22	0.035	0.17	0.0004	0.0002	-	0.16	-	
15	0.010	0.20	0.34	0.020	0.001	6.76	25.12	3.41	0.029	0.16	0.0005	0.0001	-	0.34	-	
16	0.013	0.18	0.22	0.018	0.003	10.81	16.78	2.13	0.006	0.02	0.0008	0.0002	-	-	-	
比 17	0.010	0.17	0.19	0.019	0.002	15.04	18.13	3.98	0.008	0.15	0.0036*	0.0004	-	-	-	
較 18	0.011	0.24	0.16	0.019	0.001	13.67	19.24	3.56	0.016	0.06	0.0009	0.0002	-	-	-	
19	0.012	0.17	0.20	0.018	0.001	25.46	20.74	5.02	0.009	0.15	0.0036*	0.0004	-	-	-	
20	0.011	0.25	0.19	0.020	0.001	24.95	20.87	5.37	0.026	0.17	0.0052*	0.0018*	-	-	-	
鋼 21	0.010	0.14	0.20	0.020	0.001	24.64	24.26	2.31	0.037	0.26	0.0006	0.0003	-	-	-	
22	0.008	0.21	0.18	0.017	0.001	6.44	24.72	3.16	0.037	0.17	0.0018*	0.0009*	-	-	-	

表中の数値は、wt %であり、残部は鉄である。*は本発明範囲外であることを示す。

表 3

	N o.	Cr+3.3Mo +20N	Si+Al -100(Ca+ Mg)	介在物中の CaO+MgO 比率(%)	醤油中の 腐食試験結果
本 発 明 鋼	1	38.05	0.082	15.1	○
	2	41.01	0.068	12.6	○
	3	44.56	0.032	13.5	○
	4	45.60	0.231	<0.1	○
	5	45.34	0.189	0.2	○
	6	47.33	0.166	1.6	○
	7	52.08	0.174	2.5	○
	8	44.55	0.072	18.3	○
	9	45.56	0.007	16.2	○
	10	44.93	0.069	9.4	○
	11	45.55	0.103	11.8	○
	12	44.90	0.164	4.0	○
	13	39.63	0.193	3.2	○
	14	38.63	0.205	<0.1	○
	15	39.57	0.169	6.8	○
比 較 鋼	16	24.21*	0.086	14.9	×
	17	34.26*	-0.002*	25.3	×
	18	32.19*	0.146	6.0	×
	19	40.31	-0.221*	36.3	×
	20	41.99	-0.424*	95.1	×
	21	37.09*	0.087	10.2	×
	22	38.55	-0.081*	23.7	×

*は本発明範囲外であることを示す。

表 3 には Cr + 3 . 3 Mo + 2 0 N、及び Si + Al - 1 0 0 (C a + M g) の指標、更には鋼中酸化物系介在物中の平均 CaO + MgO 重量比率(%) も併せて示すが、Cr + 3 . 3 Mo + 2 0 N ≥ 3 8 で、且つ Si + Al - 1 0 0 (C a + M g) ≥ 0 であり、更には介在物中の CaO + MgO の重量比率が 2 0 % 以下である本発明鋼は、このような高濃度食塩と有機酸を含有する醤油環境において腐食の発生がなく、比較鋼に比べて優れた耐食性を有する材料であることがわかる。

また、Mn量を変えた表 4 及び表 5 に示す成分組成を有する本発

明の鋼及び比較例を表2の場合と同様にして厚さ2mmの冷圧延板を作成し、これより $80 \times 25 \times 2\text{ mm}$ 及び $60 \times 20 \times 2\text{ mm}$ の2枚の試験片を先の例と同様にして作成した。

そして、先の例の場合と同様の腐食試験を行いその結果を表5に示した。同様の結果を得た。

表 4

No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	N	Ca	Mg	Cu	W	Co	B
1	0.03	0.12	0.50	0.021	0.001	15.17	16.51	4.77	0.012	0.29	0.0003	0.0002	-	-	-	-
本 2	0.01	0.11	0.60	0.022	0.001	18.45	19.37	5.83	0.038	0.12	0.0007	0.0001	-	-	-	-
3	0.00	0.02	0.70	0.019	0.001	18.84	20.26	6.09	0.092	0.21	0.0006	0.0003	-	-	-	0.0033
4	0.00	0.23	0.60	0.020	0.002	19.31	20.41	6.24	0.041	0.23	0.0002	0.0002	0.71	-	-	-
発 5	0.01	0.20	0.52	0.020	0.001	24.56	20.97	6.05	0.019	0.22	0.0002	0.0001	-	-	-	0.0026
6	0.01	0.18	0.53	0.021	0.001	24.98	21.02	6.76	0.026	0.20	0.0003	0.0001	0.32	-	-	-
7	0.01	0.24	0.52	0.019	0.001	29.23	23.03	7.47	0.044	0.22	0.0009	0.0002	-	-	-	0.0086
明 8	0.00	0.09	0.57	0.018	0.001	25.85	23.13	5.34	0.052	0.19	0.0003	0.0004	-	-	-	0.0031
9	0.00	0.06	0.92	0.020	0.001	25.78	23.31	5.53	0.017	0.20	0.0004	0.0003	-	-	-	0.0022
10	0.00	0.13	0.60	0.017	0.002	24.57	20.14	6.18	0.019	0.22	0.0006	0.0002	0.86	-	-	0.0041
鋼 11	0.00	0.21	0.53	0.019	0.001	25.03	22.87	5.72	0.023	0.19	0.0008	0.0005	-	0.73	-	-
12	0.01	0.17	0.51	0.022	0.001	25.11	20.63	6.02	0.034	0.22	0.0001	0.0003	-	-	0.75	-
13	0.01	0.18	0.55	0.034	0.003	24.89	26.84	2.06	0.063	0.30	0.0003	0.0002	-	-	-	-
14、	0.00	0.50	0.52	0.019	0.001	6.55	24.60	3.22	0.035	0.17	0.0004	0.0002	-	0.16	-	0.0017
15	0.01	0.70	0.54	0.020	0.001	6.76	25.12	3.41	0.029	0.16	0.0005	0.0001	-	0.34	-	-
16	0.01	0.18	0.54	0.018	0.003	10.81	16.78	2.13	0.006	0.02	0.0008	0.0002	-	-	-	-
比 17	0.01	0.17	0.54	0.019	0.002	15.04	18.13	3.98	0.008	0.15	0.0036*	0.0004	-	-	-	-
18	0.01	0.24	0.55	0.019	0.001	13.67	19.24	3.56	0.016	0.06	0.0009	0.0002	-	-	-	-
較 19	0.01	0.17	0.57	0.018	0.001	25.46	20.74	5.02	0.009	0.15	0.0036*	0.0004	-	-	-	-
20	0.01	0.25	0.56	0.020	0.001	24.95	20.87	5.17	0.026	0.17	0.0052*	0.0018*	-	-	-	-
鋼 21	0.01	0.14	0.52	0.020	0.001	24.64	24.26	2.31	0.037	0.26	0.0006	0.0003	-	-	-	-
22	0.00	0.21	0.45	0.017	0.001	6.44	24.72	3.16	0.037	0.17	0.0018*	0.0009*	-	-	-	-

表中の数値は、wt %であり、残部は鉄である。*は本発明範囲外であることを示す。

表 5

	No.	Cr+3.3Mo +20N	Si+Al -100(Ca+M g)	介在物中の CaO+MgO比率 (%)	醤油中での 腐食試験結果
本 発 明 範 囲	1	38.05	0.082	15.1	○
	2	41.01	0.068	12.6	○
	3	44.56	0.032	13.5	○
	4	45.60	0.231	<0.1	○
	5	45.34	0.189	0.2	○
	6	47.33	0.166	1.6	○
	7	52.08	0.174	2.5	○
	8	44.55	0.072	18.3	○
	9	45.56	0.007	16.2	○
	10	44.93	0.069	9.4	○
	11	45.55	0.103	11.8	○
	12	44.90	0.164	4.0	○
	13	39.63	0.193	3.2	○
	14	38.63	0.475	<0.1	○
	15	39.57	0.669	6.8	○
比 較 鋼	16	24.21*	0.086	14.9	×
	17	34.26*	-0.002*	25.3	×
	18	32.19*	0.146	6.0	×
	19	40.31	-0.221*	36.3	×
	20	41.99	-0.424*	95.1	×
	21	37.09*	0.087	10.2	×
	22	38.55	-0.081*	23.7	×

*は本発明範囲外であることを示す。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明のステンレス鋼では、Cr、Mo、Nの総量に独自の重み付けをして所定以上とし、しかもSi、Al、Ca、Mgを所定範囲内にして鋼中酸化物系介在物の組成を制御しているので、食品プラント、特に高濃度食塩と発酵過程で生成する有機酸を含有する醤油に対し優れた耐食性を有するステンレス鋼を開発することができた。

請求の範囲

1. C : 0. 05 wt%以下、Si ≤ 1. 00 wt%、Mn : 1. 00 wt%以下、P : 0. 040 wt%以下、S : 0. 003 wt%以下、Ni : 40. 0 wt%以下、16. 0 wt% ≤ Cr ≤ 26. 0 wt%、2. 0 wt% ≤ Mo ≤ 8. 0 wt%、0. 005 wt% ≤ Al ≤ 0. 100 wt%、0. 10 wt% ≤ N ≤ 0. 30 wt%、Mg : 0. 0005 wt%以下、Ca : 0. 0010 wt%以下で、残部はFeおよび不可避的不純物からなり、且つ、下記(1)を満たし、有機酸と塩分を含有する環境下で使用されることを特徴とするステンレス鋼。

$$Cr + 3. 3Mo + 20N \geq 38 \quad (1)$$

(式中Cr、Mo、Nは各成分の含有量(wt%)を示す)

2. C : 0. 05 wt%以下、Si ≤ 1. 00 wt%、Mn : 1. 00 wt%以下、P : 0. 040 wt%以下、S : 0. 003 wt%以下、15. 0 wt% ≤ Ni ≤ 40. 0 wt%、16. 0 wt% ≤ Cr ≤ 26. 0 wt%、2. 0 wt% ≤ Mo ≤ 8. 0 wt%、0. 005 wt% ≤ Al ≤ 0. 100 wt%、0. 10 wt% ≤ N ≤ 0. 30 wt%で、残部はFeおよび不可避的不純物からなり、且つ、下記(1)式を満たし、有機酸と塩分を含有する環境下で使用されることを特徴とするオーステナイトステンレス鋼。

$$Cr + 3. 3Mo + 20N \geq 38 \quad (1)$$

(式中Cr、Mo、Nは各成分の含有量(wt%)を示す)

3. 上記有機酸は、アミノ酸及び、クエン酸、酢酸、乳酸の1種または2種以上を含むものであることを特徴とする請求の範囲1又は2に記載のステンレス鋼。

4. C : 0. 05 wt%以下、Si ≤ 1. 00 wt%、Mn : 1. 00 wt%以下、P : 0. 040 wt%以下、S : 0. 003 wt%以下、Ni : 40. 0 wt%以下、16. 0 wt% ≤ Cr ≤ 26. 0 wt%、2. 0 wt% ≤ Mo ≤ 8. 0 wt%、0. 005 wt% ≤ Al ≤ 0. 100 wt%、0. 10 wt% ≤ N ≤ 0. 30 wt%、Mg : 0. 0005 wt%以下、Ca : 0. 0010 wt%以下で、残部はFeおよび不可避的不純物からなり、且つ、下記(1)式を満足することを特徴とする食品プラント用ステンレス鋼。

$$\text{Cr} + 3.3\text{Mo} + 20\text{N} \geq 38 \quad (1)$$

(式中Cr、Mo、Nは各成分の含有量(wt%)を示す)

5. C : 0.05wt%以下、Si : 1.0wt%、Mn : 1.00wt%以下、P : 0.040wt%以下、S : 0.003wt%以下、15.0wt% ≤ Ni ≤ 40.0wt%、16.0wt% ≤ Cr ≤ 26.0wt%、2.0wt% ≤ Mo ≤ 8.0wt%、0.005wt% ≤ Al ≤ 0.100wt%、0.10wt% ≤ N ≤ 0.30wt%で、残部はFeおよび不可避的不純物からなり、且つ、下記(1)式を満足するすることを特徴とする食品プラント用オーステナイトステンレス鋼。

$$\text{Cr} + 3.3\text{Mo} + 20\text{N} \geq 38 \quad (1)$$

(式中Cr、Mo、Nは各成分の含有量(wt%)を示す)

6. 上記ステンレス鋼は、下記(2)式を満たし、かつ、鋼中酸化物系介在物中のCaO+MgOの重量比率を20%以下にすることを特徴とする請求の範囲1~5記載のオーステナイトステンレス鋼。

$$\text{Si} + \text{Al} - 100 (\text{Ca} + \text{Mg}) \geq 0 \quad (2)$$

(式中Si、Al、Ca、Mgは各成分の含有量(wt%)を示す)

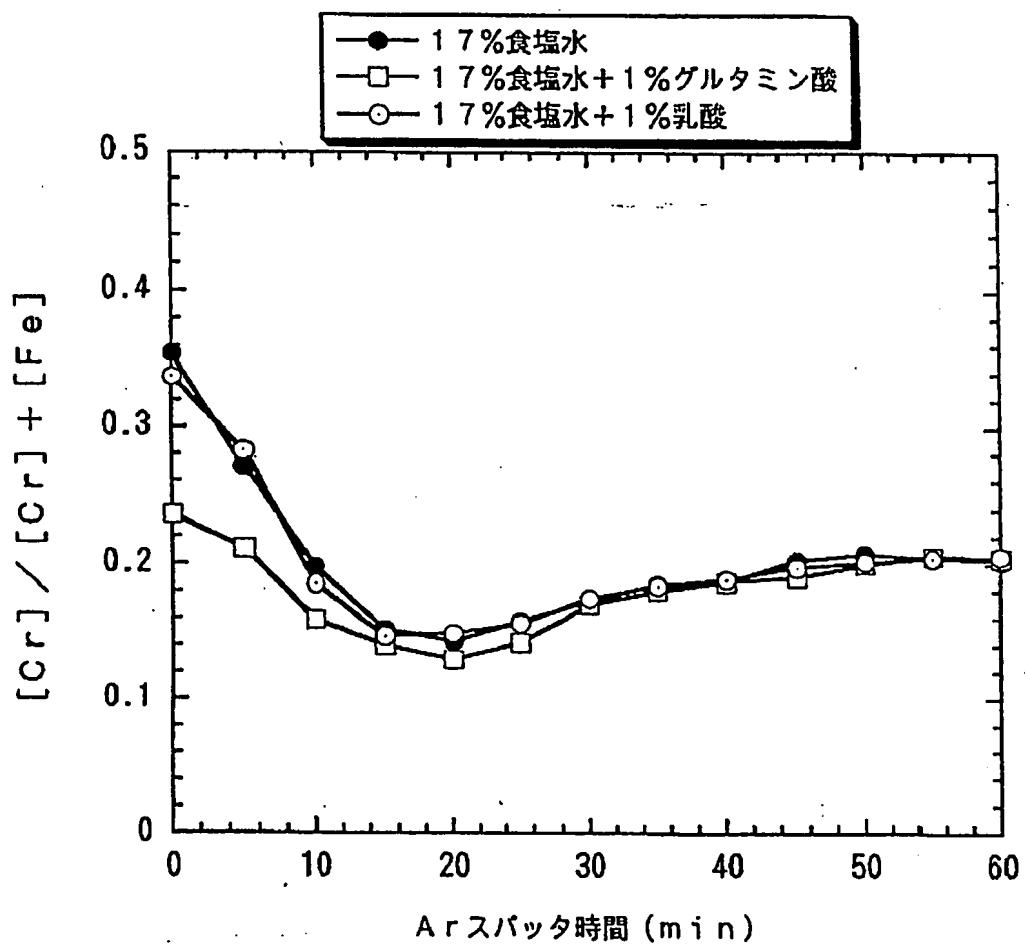
7. 上記ステンレス鋼は醤油製造プラント又は食酢製造プラントに用いされることを特徴とする請求の範囲1~6に記載のステンレス鋼。

8. 0.01wt% ≤ Cu ≤ 1.0wt%、0.01 ≤ W ≤ 1.0wt%、0.01 ≤ Co ≤ 1.0wt%のうち1種または2種以上をさらに含有することを特徴とする請求の範囲1~7に記載のステンレス鋼。

9. 0.001wt% ≤ B ≤ 0.010wt%を含有することを特徴とする請求の範囲1~8に記載のステンレス鋼。

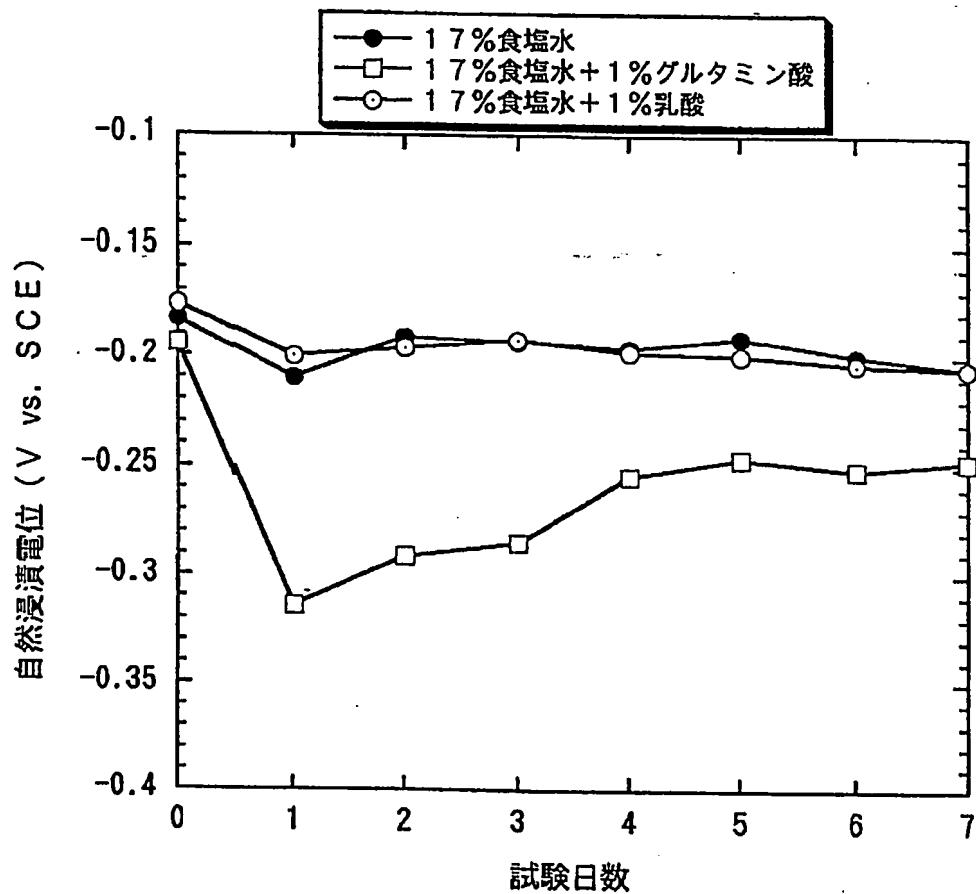
1 / 4

図 1



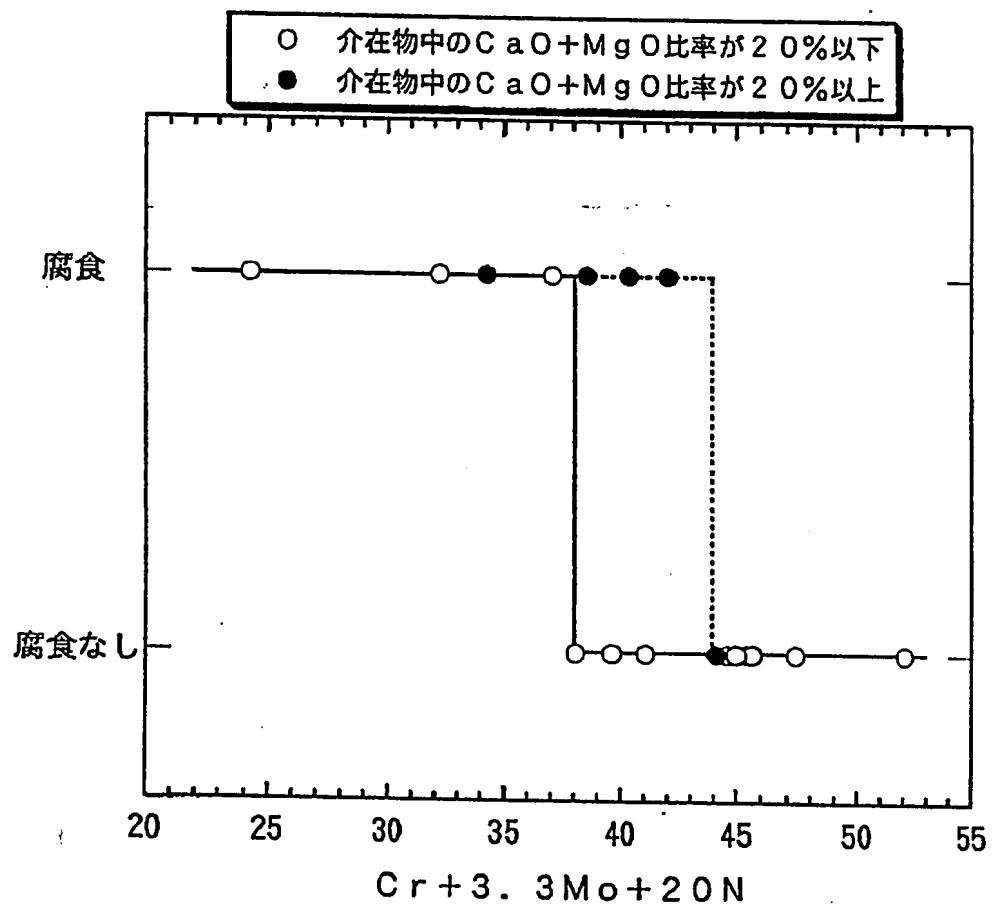
2/4

図2



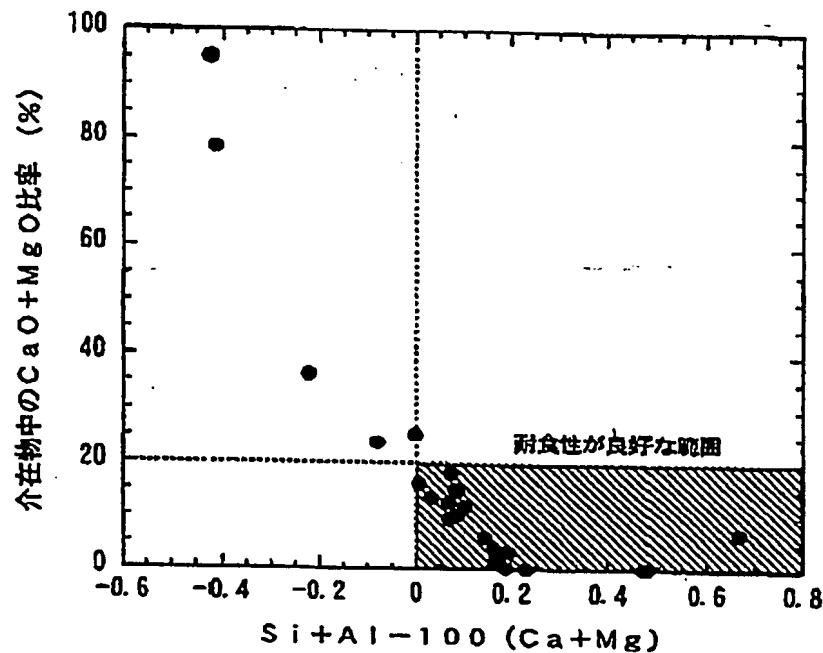
3/4

図3



4/4

図4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04581

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C22C38/00, 38/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C22C38/00-38/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-237601 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 08 September, 1998 (08.09.98), Page 2 (Family: none)	1-9
Y	JP 60-255956 A (Kawasaki Steel Corp.), 17 December, 1985 (17.12.85), Page 1 (Family: none)	1-9
A	JP 7-188863 A (Daido Steel Co., Ltd.), 25 July, 1995 (25.07.95), Page 2 (Family: none)	1-9
A	JP 11-293412 A (Pacific Metals Co., Ltd.), 26 October, 1999 (26.10.99), Page 2 (Family: none)	1-9

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 04 July, 2002 (04.07.02)	Date of mailing of the international search report 16 July, 2002 (16.07.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04581

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 60-63354 A (Kawasaki Steel Corp.), 11 April, 1985 (11.04.85), Page 1 (Family: none)	1-9
A	JP 2001-295072 A (Nippon Steel Corp.), 26 October, 2001 (26.10.01), Page 2 (Family: none)	1-9

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C22C38/00, 38/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C22C38/00-38/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-237601 A (住友金属工業株式会社), 1998. 09. 08, 第2頁 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 60-255956 A (川崎製鉄株式会社), 1985. 12. 17, 第1頁 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 7-188863 A (大同特殊鋼株式会社), 1995. 07. 25, 第2頁 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 11-293412 A (太平洋金属株式会社), 1999. 10. 26, 第2頁 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 60-63354 A (川崎製鉄株式会社), 1985. 04. 11, 第1頁 (ファミリーなし)	1-9

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 07. 02

国際調査報告の発送日

16.07.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小柳 健悟



4K 8417

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-295072 A (新日本製鐵株式会社), 20 01. 10. 26, 第2頁 (ファミリーなし)	1-9

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)